

wurde der Energieunterschied zwischen dem trans- und dem cis-Konformeren graphisch zu $1,1 \pm 0,2$ kcal/Mol ermittelt.

Eingegangen am 10. Februar 1966 [Z 171]

[1] W. Lüttke, A. de Meijere, H. Wolff, H. Ludwig u. H. W. Schröter, Angew. Chem. 78, 141 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 123 (1966).

[2] L. J. Bellamy: The IR-Spectra of Complex Molecules. Methuen, London 1960, S. 45.

[3] L. S. Bartell u. J. P. Guillory, J. chem. Physics 43, 647 (1965).

[4] R. Hoffmann, Tetrahedron Letters 1965, 3819.

[5] In einer kürzlich erschienenen Mitteilung [Angew. Chem. 78, 266 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 251 (1966)] vertreten H. Günther und D. Wendisch die Ansicht, daß bei Vinylcyclopropanderivaten eine trans- ($\varphi = 180^\circ$) und zwei gauche-Formen ($\varphi \approx 40^\circ$) die stabilen Konformeren seien. — Die Betrachtung eines Moleküllmodells des Vinylcyclopropans zeigt ebenso wie die Berechnung der Summe sämtlicher H···H-Wechselwirkungen als Funktion des Torsionswinkels φ [Potentialansatz nach L. S. Bartell, J. chem. Physics 32, 827 (1960)] ein schmales Minimum bei cis-Stellung ($\varphi = 0^\circ$) und einen breiten Minimumsbereich für die trans-Stellung ($\varphi = 180^\circ \pm 100^\circ$). Die beiden Maxima der Torsionspotentialkurve liegen bei $\varphi \approx 40$ und 320° .

[6] H. Suhr: Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie. Springer, Berlin 1965, S. 53.

[7] A. A. Bothner-By, C. Naar-Colin u. H. Günther, J. Amer. chem. Soc. 84, 2748 (1962).

[8] J. B. Lambert, L. J. Durham, P. Lepoutere u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 87, 3896 (1965).

Reaktionen α,α -disubstituierter Benzylanionen mit Carboniumionen. Synthese von p-Chinodimethanen

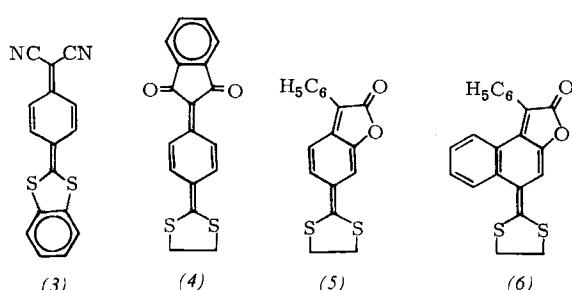
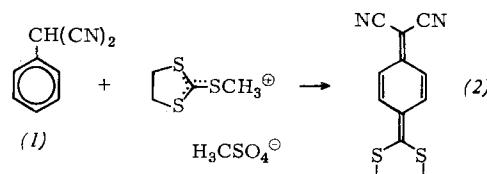
Von Prof. Dr. R. Gompper, Dr. E. Kutter und Dipl.-Chem. H.-U. Wagner

Institut für Organische Chemie der Universität München

Benzylanionen sind ambifunktionelle nucleophile Systeme mit dem exocyclischen α -C-Atom und den o- und p-Kern-C-Atomen als reaktiven Zentren. Nach MO-Berechnungen^[1] trägt das α -C-Atom den Hauptteil der negativen Ladung (vgl. dazu z. B. die Deuterierung des α,α -Dimethylbenzylkaliums^[2]).

Wir haben mit der Absicht, durch Verwendung stabiler Kationen thermodynamische Kontrolle und damit Kernsubstitution zu erreichen (vgl. analoge Reaktionen der Phenole^[3]), die Umsetzung von Benzylanionen mit Carboniumionen studiert und gefunden, daß auf diese Weise Chinodimethane synthetisiert werden können.

Erhitzt man (1) mit 2-Methylthio-1,3-dithiolanium-methylsulfat ca. $1/2$ Std. in Eisessig/Pyridin zum Sieden, so resultiert

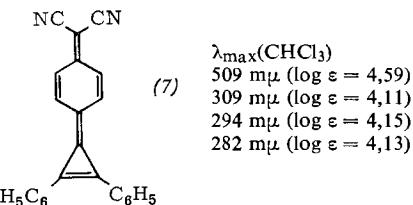


mit etwa 50 % Ausbeute das tiefblaue stabile Chinodimethan (2), das man nach Absaugen des Lösungsmittels isoliert. Nach demselben Verfahren haben wir die ebenfalls stabilen Verbindungen (3) bis (6) gewonnen. ((2) bis (6) zersetzen sich oberhalb 200°C). Die Struktur von (2) als p-Chinodimethan ergibt sich aus dem NMR-Spektrum. Die Chinodimethane (2)–(4) zeigen negative, (5) und (6) positive Halochromie (siehe Tab.).

	UV-Spektrum [a] in			
	CHCl ₃	log ε	CF ₃ CO ₂ H	log ε
(2)	595	4,51	576	3,09
	550	4,69	535	3,02
	512	4,61	500	2,75 (S)
(3)	638	4,75	612	1,70
	590	4,79	570	1,49
	547	4,57	540	1,18 (S)
(4)	638	4,93	505	3,34
	585	4,89		
	545	4,45		
(5)	512	4,22 (S)		
	505	4,58	540	3,54
(6)	470	4,40	482	4,04

[a] Es sind nur die längstwelligen Banden und Bandengruppen aufgeführt. (S) = Schulter.

Den Anwendungsbereich der Reaktion macht die Bildung des Methylen-cyclopropens (7) durch Umsetzung von (1) mit (Äthoxy-diphenylcyclopropenium)-tetrafluoroborat(8) (Erhitzen in Eisessig/Pyridin) deutlich. IR- und PMR-Spektren stehen mit der angegebenen Struktur in Einklang. Analog wie (1) scheint 2-Phenylindan-1,3-dion mit (8) zu reagieren; wir haben das entsprechende Chinodimethan bisher allerdings nur in Form eines gelben Perchlorats [$\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN})$: 374, 320, 259 m μ ; log ε = 4,50, 4,30, 4,21] isolieren können.



Orientierende Versuche haben gezeigt, daß (1) auch mit Amidacetalen, die zu den potentiellen Carboniumionen zählen, und verwandten Verbindungen reagiert.

Eingegangen am 2. März 1966 [Z 186]

[1] R. Waack u. M. A. Doran, J. physic. Chem. 68, 1150 (1964).

[2] G. Russell, J. Amer. chem. Soc. 81, 2017 (1959).

[3] R. Gompper u. E. Kutter, Chem. Ber. 98, 1365 (1965).

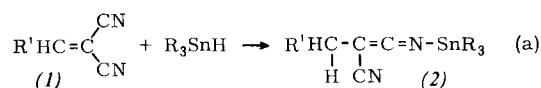
N-Stannyln-ketenimine und Äthyl-stannyln-ketenacetale durch 1,4-Hydrostannierung konjugiert ungesättigter Systeme

Von Prof. Dr. W. P. Neumann, Dr. R. Sommer und cand. chem. E. Müller

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

Konjugierte Diene, z. B. 1,3-Butadien, addieren Organozinnhydride radikalisch in Gegenwart von Katalysatoren bei $60\text{--}80^\circ\text{C}$, überwiegend in 1,4-Stellung^[1]. Wir fanden jetzt eine polare 1,4-Hydrostannierung konjugiert ungesättigter Systeme, deren C=C-Gruppe genügend stark polarisiert ist, z. B. von Alkylen-malodinitrilen (1). Dabei entstehen, meist schon bei 20°C und ohne Katalysator, in stark exothermer Reaktion quantitativ N-Stannyln-ketenimine (2). Dies überrascht, denn bisherige Versuche zur Umsetzung von Organo-

zinnhydriden mit CN-Gruppen mißlangen^[2] und Zimtsäure- sowie Acrylnitril reagieren ausschließlich mit ihren C=C-Gruppen^[3].



$\text{R}' = \text{z. B. CH}_3\text{-, C}_2\text{H}_5\text{O-}, \text{C}_6\text{H}_5\text{-, p-(CH}_3)_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-,}$
 $\text{p-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-, p-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-, p-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-, Furyl-}$
 $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5\text{-, C}_4\text{H}_9\text{-}.$

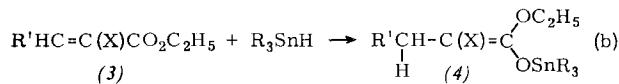
Analog wie (1) reagiert $\text{R}'_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ ($\text{R}' = \text{z. B. CH}_3\text{-, C}_6\text{H}_5\text{-}$).

N-Stannyl-ketenimine (2) sind sehr reaktionsfähig^[4]. Ihre Struktur folgt u.a. aus dem NMR-Spektrum und der sehr intensiven Ketenimin-Bande bei $2060\text{--}2110\text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum (eine $\text{C}\equiv\text{N}$ -Absorption bei 2180 cm^{-1} ist ebenfalls vorhanden). Sie sind feuchtigkeitsempfindlich, in Kohlenwasserstoffen und Äthern gut löslich und nur bis etwa 50°C beständig. Das mittlere Teilchengewicht der viscosen, nicht destillierbaren Flüssigkeiten steigt in Benzol stark mit der Konzentration an. Dies spricht für eine Assoziation über pentakoordiniertes Zinn.

Reaktion (a) läuft um so langsamer, je weniger die $\text{C}=\text{C}$ -Gruppe polarisiert ist. Elektronenabgebende Substituenten R' verringern die Reaktionsgeschwindigkeit ebenso wie der



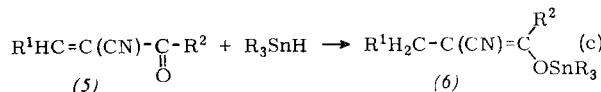
Ersatz von CN- durch die schwächer elektronenanziehenden Ester-Gruppen: Alkyldien-cyanoacetate (3a) und Alkyldien-malonester (3b) reagieren mit Organozinn-hydriden zwar ebenfalls unter 1,4-Addition zu O-Stannyl-ketenacetalen (4), mitunter jedoch so langsam, daß nebenher 1,2-Hydrostannierung der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung auftritt.



(3a), $\text{X} = \text{NC-; R}' = \text{CH}_3\text{-, C}_6\text{H}_5\text{-, p-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-,}$
 $\text{p-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-}$

(3b), $\text{X} = \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{-; R}' = \text{CH}_3\text{-, C}_6\text{H}_5\text{-}$

Analoge Vinylketone (5)^[5] reagieren ausschließlich unter 1,4-Addition zu Enoläthern (6) (charakterisiert u.a. durch NMR- und IR-Spektren). Diese sind kristallin und im Gegensatz zu (2) und (4) nicht feuchtigkeitsempfindlich.



$\text{R}' = \text{z. B. p-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-, C}_6\text{H}_5\text{-, p-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-, Furyl-}$
 $\text{R}^2 = \text{z. B. C}_6\text{H}_5\text{-}.$

Die Umsetzungen (a) und (b) verlaufen analog und glatt auch mit Dialkylzinn-dihydriden und Organobleihydriden^[6].

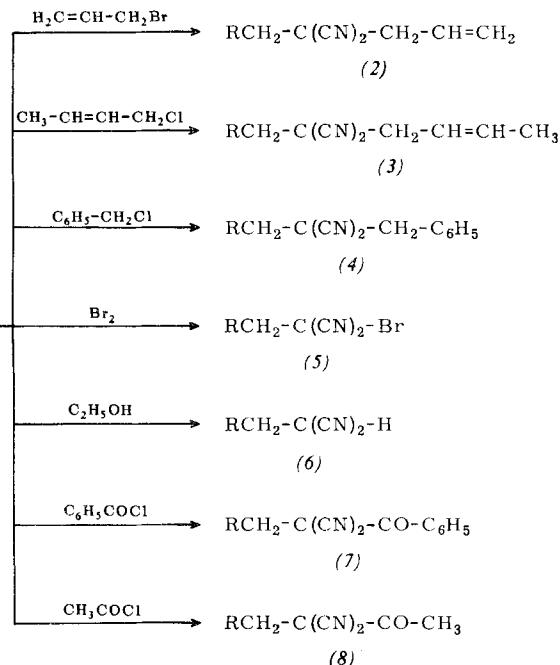
Eingegangen am 4. März 1966 [Z 175a]

Synthesen mit N-Stannyl-keteniminen und O-Stannyl-ketenacetalen

Von Dr. R. Sommer und Prof. Dr. W. P. Neumann

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

N-Stannyl-ketenimine (1) und O-Stannyl-ketenacetale (9) sind seit kurzem bekannt und leicht zugänglich^[1]. Einige Reaktionen der Ketenimine und Ketenacetale^[2] ließen vermuten, daß (1) und (9) für Synthesen substituierter Malonsäure-Derivate besonders geeignet sind. Dies trifft tatsächlich zu: die Verbindungen (2)–(4) entstehen glatt beim Erwärmen der Komponenten, meist bei $60\text{--}80^\circ\text{C}$ in 6–10 Std.; (5)–(8) bilden sich augenblicklich bei $0\text{--}20^\circ\text{C}$, z.T. in exo-



	R	Fp [°C]	Kp [°C/Torr]	Ausb. [%]
(2)	CH ₃		85–86/10	82
	C ₆ H ₅	55	98–100/0,01	94
	m-NO ₂ -C ₆ H ₄	76		81
	2-Furyl	35	92–93/10 ⁻⁴	86
(3)	C ₆ H ₅	78	116–118/10 ⁻⁴	80
	p-Cl-C ₆ H ₄		130–135/10 ⁻⁴	81
(4)	C ₆ H ₅	131		85
	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	110		77
	p-Cl-C ₆ H ₄	127		96
	2-Furyl	104		69
(5)	C ₆ H ₅	119		90
	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	59		73
	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	138		90
	p-Cl-C ₆ H ₄	124		70
(6)	CH ₃		96/21	83
	C ₆ H ₅	92		68
	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	88		96
	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	154		93
	m-NO ₂ -C ₆ H ₄	132		87
	p-Cl-C ₆ H ₄	95	88–90/10 ⁻⁴	67
(7)	C ₆ H ₅	101	140–144/10 ⁻⁴	58
(8)	C ₆ H ₅	102	115–120/0,6	66
	2-Furyl	55	98–100/0,02	73

[1] W. P. Neumann u. R. Sommer, Angew. Chem. 76, 52 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 133 (1964).

[2] W. P. Neumann u. E. Heymann, Liebigs Ann. Chem. 683, 24 (1965); dort weitere Literatur.

[3] G. J. M. van der Kerk, J. G. Noltes u. J. G. A. Luijten, J. appl. Chem. 7, 356 (1957); G. J. M. van der Kerk u. J. G. Noltes, ibid. 9, 106 (1959).

[4] R. Sommer u. W. P. Neumann, Angew. Chem. 78, 546 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Nr. 5 (1966).

[5] R. Sommer, Dissertation, Universität Gießen, 1964. – Neuerdings beschrieben M. Pereyre u. J. Valade, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 260, 581 (1965), Bull. Soc. chim. France 1965, 2420, die 1,4-Hydrostannierung anderer Vinylketone.

[6] W. P. Neumann u. K. Kühllein, unveröffentlicht.